

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-121020

(43)Date of publication of application : 25.05.1988

(51)Int.Cl. G02F 1/133
G02F 1/133

(21)Application number : 61-265684

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.11.1986

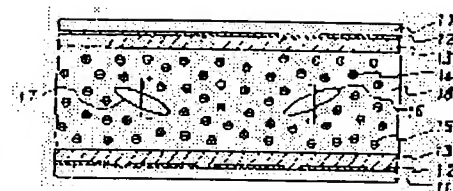
(72)Inventor : OKADA SHINJIRO
INABA YUTAKA

(54) FERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve bistability of a liquid crystal molecule and to obtain superior display characteristic by regulating the electric conductivity (ρ) of orientation film to below $1 \times 10^8 \Omega$ cm.

CONSTITUTION: Electric conductivity (ρ) of at least one orientation film 13 contacting with a liquid crystal layer 18 is regulated to below $1 \times 10^8 \Omega$ cm. A preferred method for regulating the electric conductivity (ρ) of the orientation film 13 to below $1 \times 10^8 \Omega$ cm is to form orientation film by adding a suitable electroconductive material to a resinous material which has been used conventionally as orientation film in the stage for forming the orientation film 13. Suitable material for forming the orientation film 13 is selected from, for example, polyvinyl alcohol, polyimide, etc. By this method, uneven distribution of ions in the liquid crystal layer 18 and adverse effect derived therefrom are eliminated. Moreover, the bistability of liquid crystal molecules 16, 17, is improved by relaxing the internal electric field due to polarization of the liquid crystal molecules 16, 17. Thus, the switching characteristics, etc. is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

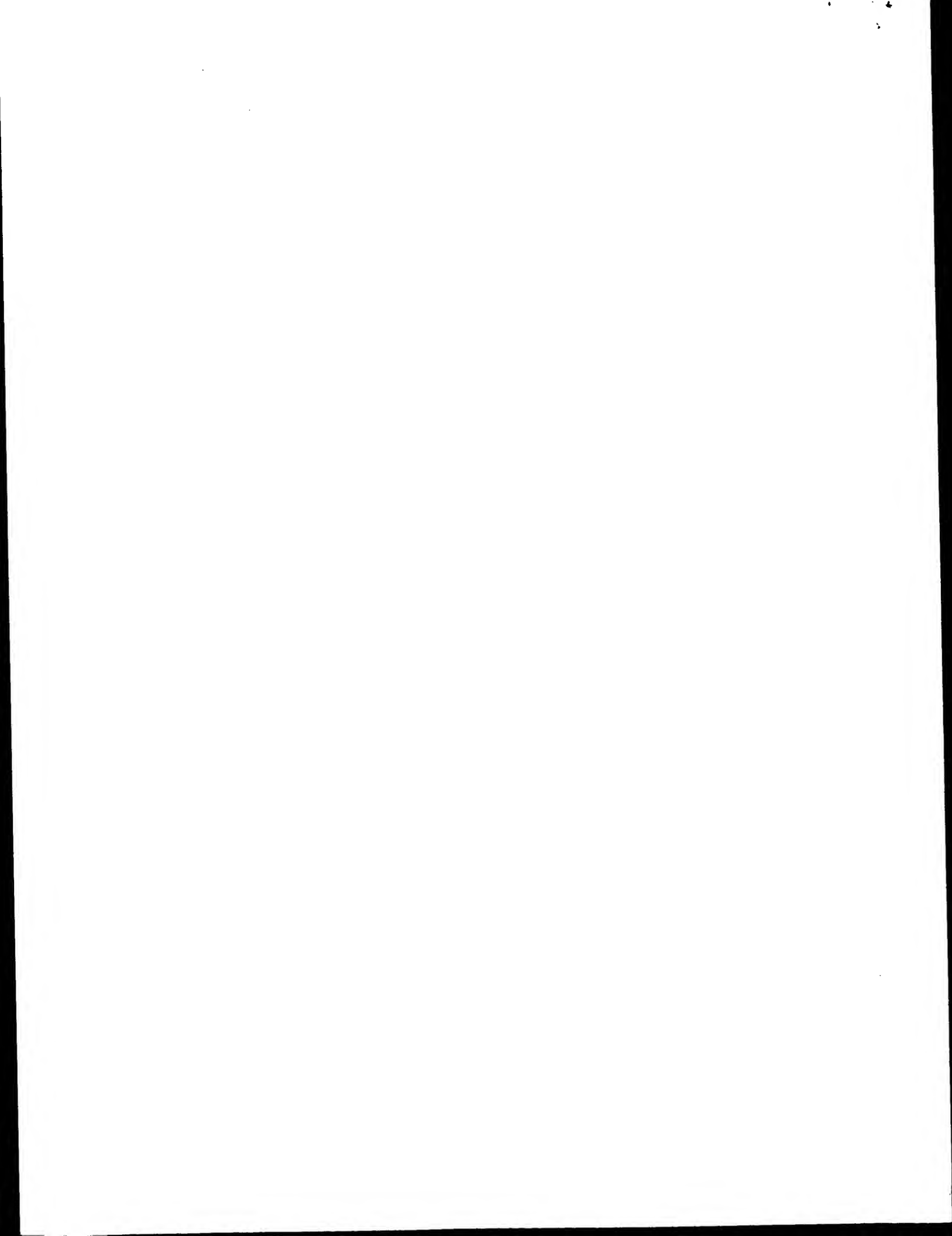
[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



⑫ 公開特許公報(A)

昭63-121020

⑮ Int.Cl.⁴

G 02 F 1/133

識別記号

3 1 5

庁内整理番号

7370-2H
8205-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 強誘電性液晶素子

⑯ 特 願 昭61-265684

⑰ 出 願 昭61(1986)11月10日

⑱ 発 明 者 岡 田 伸 二 郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑲ 発 明 者 稲 葉 豊 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 勝広

明 細 書

1. 発明の名称

強誘電性液晶素子

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一方が配向膜を有する2枚の対向した電極基板間に強誘電性液晶層を挟持してなる強誘電性液晶素子において、該配向膜の少なくとも一方の導電率が $\rho = 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以下としたことを特徴とする強誘電性液晶素子。

(2) 配向膜が、5重量%以上の導電性材料を含有する樹脂膜である特許請求の範囲第(1)項に記載の強誘電性液晶素子。

(3) 導電性材料が、導電性カーボンまたは金、銀等の金属粒子である特許請求の範囲第(1)項に記載の強誘電性液晶素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は強誘電性液晶素子に関し、更に詳しくは、液晶層に接する配向膜の導電率を特定値以上

とすることによって表示特性が改善された強誘電性液晶素子に関する。

(従来の技術)

従来、液晶を一对の対向電極間に挟持させてなる種々の液晶表示素子が提案されているが、DSM (Dynamic Scattering Mode) 型の液晶表示素子以外については、液晶層中のナトリウムイオン等のプラスイオンや塩素イオン等のマイナスイオン等の荷電体をコントロールする必要はあまり認められていない。

その理由は、現在普及しているTN (Twisted Nematic)型液晶表示素子(例えば、M.Schadtと、W.Helfrich著、"Applied Physics Letters"、Vol.18, No.4 (1971.2.15)、P.127~128の"Voltage Dependent Optical Activity of a Twisted Nematic Liquid Crystal"参照)においては、

(1) 過度のイオン流が液晶分子の配列を乱す。

(2) 液晶材料の耐久性を低下させる。

(3) 液晶層にかかる電圧の時定数が短くなる。

等の影響がイオン等の導電性物質によって引き起こされることが考えられたが、実際には液晶を適当に精製することによって液晶の体積抵抗を $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上に上げたり、素子の構成過程で液晶の汚染防止を効果的にする等の手段により前述の(1)および(2)の問題は十分対応可能であり、一方駆動方式においては、交流駆動体、リフレッシュ、密積型が基本となるため、前記(3)の点も深刻な問題とはならなかったことによる。

これに対して、近年世界的に開発が進んでいる強誘電性液晶素子の場合には、液晶層中のイオン等の荷電体の挙動が、強誘電性液晶素子の特性に重大な影響を与えることが明らかにされている。

例えば、クラークとラガヴァル等の提案した強誘電性液晶素子の構成においては、第2図に示されるように液晶層内で各液晶分子の双極子の方向が揃い、液晶の自発分極が生じている。

この自発分極の存在は、強誘電性液晶素子のスイッチング特性の条件であるため、この自発分

の消滅をも誘引するという重大な問題が生じ、現在の強誘電性液晶素子をディスプレイとして考えた場合大きな障害となっている。

従って、強誘電性液晶素子においては液晶層内に存在するイオンによる問題を解決することが要望されている。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は上記の如き従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、基板上に形成され液晶層に接する配向膜の導電率を特定の値以上とすることによって上記の如き従来技術の問題が解決され、強誘電性液晶素子の表示特性を著しく向上させることができた。

すなわち、本発明は、少なくとも一方が配向膜を有する2枚の対向した電極基板間に強誘電性液晶層を挟持してなる強誘電性液晶素子において、該配向膜の少なくとも一方の導電率を $\rho = 1 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ 以下としたことを特徴とする強誘電性液晶素子である。

次に本発明を更に詳しく説明する。

極による電荷の片寄り、SSFLCD(Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display)においては不可避なものである。

(発明が解決使用としている問題)

以上の如き強誘電性液晶素子における液晶分子の自発分極は必然的なものであるが、この分極電荷の影響によって、素子の非駆動時(すなわち、メモリー状態)において液晶層の双安定性を損なうような変化が生じるという問題が生じることが判明した。

すなわち、素子内にはITO電極等の透明電極が存在し、その上に誘電体を介して液晶層に接する構成が一般的であるが、その場合にメモリー状態(印加電圧=0)でも、液晶層内には液晶分子の分極電荷によって生じる電界が存在して、この電界によって液晶層内に存在しているイオン性不純物が泳動して、イオンの不均一な偏在が生じる。

このイオンの偏在によって、逆に液晶分子が拘束を受けるため、液晶分子のスイッチング状態での双安定が乱され、更には素子のメモリー性自体

本発明は、基板上に形成した配向膜の導電率を $\rho = 1 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ 以下とした点に特徴を有する強誘電性液晶素子である。

本発明で用いる強誘電性液晶は、加えられる電界に応じて第一の光学的安定状態と第二の光学的安定状態とのいずれかを取るもの、すなわち、電界に対して双安定性を有する液晶物質である。

以上の如き双安定性を有する強誘電性液晶としては、強誘電性を有するカイラルスメクティック液晶が好ましく、そのうちでは特にカイラルスメクティックC相(SmC*)またはH相(SmH*)の液晶が適している。これらの強誘電性液晶は、"LE JOURNAL DE PHYSIQUE LETTERS" 26(L-69)1975、"Ferroelectric Liquid Crystals"; Applied Physics Letters 35(11)1980、"Submicro Second Bistable Electrooptic Switching in Liquid Crystals"; "固体物理" 16(141)1981「液晶」等に記載されており、より具体的には、例えば、デシロキシベンジリデン-P'-アミノ-2-メチルブチルシナメート(DOBAMBC)、

ヘキシルオキシベンジリデン-P'-アミノ-2-クロロプロピルシンナメート (HOBACPG) および 4-0-(2-メチル)-ブチルレゾルシリデン-4'-オクチルアニリン (MBRA8) 等が挙げられる。

第3図示の例は、本発明で用いる強誘電性液晶素子の1例を模式的に示すものであり、図中の1と1'は In_2O_3 、 SnO_2 あるいはITO (Indium-Tin-Oxide) 等の透明電極がコートされた基板 (例えばガラス板) であり、これらの一対の基板の少なくとも一方には配向膜 (図示なし) が設けられ、これらの配向膜の間に前記の如き液晶からなる液晶層2が、基板面に垂直になるように配向した SmC^* 相の液晶が封入されている。

太線で示した線3が液晶分子を表わしており、この液晶分子3はその分子に直交した方向に双極子モーメント (P \perp) 4を有している。

このような強誘電性液晶素子の基板1と1'上の電極間に一定の閾値以上の電圧を印加すると、液晶分子3のらせん構造がほども、双極子モーメント (P \perp) 4はすべて電界方向に向くように液晶分子3の配向方向を変えることができる。

液晶分子3は細長い形状を有しており、その長軸方向と短軸方向で屈折率の異方性を示し、従って、例えば、基板面の上下に互いにクロスニコルの位置関係に配置した偏光子を置けば、電圧印加極性によって光学特性が変化する液晶光学変調素子となることは容易に理解される。

更に液晶素子の厚さを十分に薄くした場合 (例えば1 μm) には、第4図に示すように電界を印加していない状態でも液晶分子のらせん構造はほとんど (非らせん構造)、その双極子モーメント P または P' は上向き (4a) または下向き (4b) のいずれかの状態をとる。このようなセルに第4図に示す如く一定の閾値以上の極性の異なる電界 E または E' を所定時間付与すると、双極子モーメントは電界 E または E' の電界ベクトルに対応して上向き 4a または下向き 4b と向きを変え、それに応じて液晶分子は第1の配向状態 5 a あるいは第2の配向状態 5' の何れか一方に配向する。この

上述の強誘電性液晶素子は液晶層内に存在するイオンによって種々の問題を生じるものであった。

本発明者はこのような問題点を解決べく鋭意研究の結果、これらの液晶層が接する配向膜の導電率を上げることによって、液晶層内に存在するイオンが原因となって生じていたイオンの偏在およびそれによる液晶分子への悪影響がなくなり、従来技術の問題点が解決されることを知見したものである。

本発明の強誘電性液晶素子の好ましい1例の断面図を第1図に図解的に示す。図中11はガラス板等の基板であり、12は該基板11上に形成されたITO等からなる透明電極層であり、13は透明電極上に形成された導電性配向膜層であり、14はプラスイオン、15はマイナスイオンである。18は液晶層を示し、16および17はその中でとり得る二つの液晶状態を示す。

本発明の強誘電性液晶素子は、第1図に図解的に示す如く、液晶層に接する配向膜の少なくとも

ような強誘電性液晶素子を光学変調素子として用いることの利点は2つある。

第1には、応答速度が極めて速いこと、第2に液晶分子の配向が双安定性状態を有することである。第2の点を例えば第4図によって説明すると、電界 E を印加すると液晶分子は第1の配向状態 5 に配向するが、この状態では電界を切っても安定である。また、逆向きの電界 E' を印加すると、液晶分子は第2の配向状態 5' に配向してその分子の向きを変えるが、やはり電界を切ってもこの状態に留まっている。また、与える電界 E が一定の閾値を越えない限り、それぞれの配向状態にやはり維持されている。このような応答速度の速さと、双安定性が有効に実現されるには、セルとしてできるだけ薄い方が好ましく、一般的には 0.5 ~ 20 μm 、特に 1 ~ 5 μm が適している。この種の強誘電性液晶を用いるマトリックス電極構造を有する強誘電性液晶素子は、例えば、クラークとラガバルにより、米国特許第 4367924 号明細書に提案されている。

一方の導電率を $\rho = 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以下としたことを主たる特徴とするものであり、このような特徴に液晶層中のイオンの偏在とそれによる悪影響はなくなり、且つ液晶分子の分極による内部電界を緩和することによって、液晶分子の双安定性を高めてスイッチング特性等をより向上させることができた。

本発明においては配向膜の導電率は、 $\rho = 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以下であればいずれの導電率でもよいが、導電率があまりに高すぎると、同一基板内における複数電極がショートしてしまう如き問題が生じるので、好ましい導電率の範囲は $\rho = 1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ の範囲である。配向膜の導電率を $\rho = 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以下にする好ましい1方法は、配向膜の形成にあたり、従来配向膜として使用されているような樹脂材料中に適当な導電性材料を添加して配向膜を形成する方法である。

尚、本発明で用いた配向膜の導電率(Ωcm)は、別途に作成した配向膜をASTM (AMERICAN

導電性材料としては従来公知の導電性材料はいずれも使用できるが、液晶素子の表示面の基板上に導電性配向膜を形成する場合には、透明な導電性材料を用いるのが好ましく、例えば、Sn、In、Ni、Ti等の遷移金属酸化物およびこれらに原子価の異なる酸化物を固溶させたものが好ましく、例えば、 SnO_2 - Sb_2O_3 系等がある。これらの導電性材料は、光透過性を妨げることが無い様に可視光波長(400~700nm)より粒径を細かくしたもので、すなわち、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下の粒径にしたものを用いるのが好ましい。

また、表示面と反対側に導電性配向膜を形成する場合には、使用する導電性材料は必ずしも透明性である必要はなく、例えば、導電性のカーボン、金、銀、銅等の金属粉末あるいはこれらの金属の繊維やウイスカー等も使用できる。

上記の導電性材料は、上記の配向膜形成用塗工液中に分散させてもよいし、また予め樹脂液中に高濃度に分散させたものを添加してもよく、特に

NATIONAL STANDARD) D-257に従って測定したものである。

本発明に用いられる配向膜の形成用材料としては、従来公知のもの、例えば、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアミド、ポリステレン、セルロース樹脂、メラミン樹脂、エリヤ樹脂、アクリル樹脂等の樹脂類、あるいは感光性ポリイミド、感光性ポリアミド、導化ゴム系フォトレジスト、フェノールノボラック系フォトレジストあるいは電子線フォトレジスト[(メタ)クリレートモノマーまたはオリゴマー、エポキシ化-1,4-ポリブタジエン等]等から選択して使用できる。

上記の如き材料は一般に絶縁性であるので、これらの材料を好ましくは溶剤を用いて塗工液とし、該塗工液中に適当な導電性材料を均一に分散させることによって適当な導電性を付与することができる。

後者が好ましい。導電性材料の塗工液中への添加量は、形成される配向膜の導電率が $\rho = 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以下となる量であればよいが、一般的には樹脂100重量部あたり5重量部以上、好ましくは5~50重量%の割合で添加する。このような導電性材料の種類および使用量を変化させることによって、得られる導電性配向膜の導電率は任意に変化させることが可能である。

以上の如き導電性材料を含む塗工液を用いて電極が形成されている基板面にスピナーコーティング方法等の任意の方法で塗工し、乾燥あるいは硬化させ、必要に応じてラビング処理等を施すことによって所望の導電性配向膜が形成できる。

これらの配向膜は、例えば50~1000Å程度の厚層が好ましく、更に100Å以下の厚みがより好ましい。

以上は、合成樹脂を用いる方法であるが、本発明においては、導電性であれば無機物の被膜でもよく、例えば、前述の如き導電性の無機酸化物や金、銀、銅、アルミニウム等の金属をスパッタガ

法、蒸着方法等任意の方法で導電性配向膜を形成してもよい。

以上の如くして電極を形成した基板の少なくとも一方に導電性配向膜を形成し、次いで常法に従って素子を構成することによって本発明の強誘電性液晶素子が得られる。

(作用・効果)

以上の如き本発明によれば、従来の強誘電性液晶素子において、その配向膜の導電率を $\rho = 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以下とすることによって、液晶層内のイオンの偏在による液晶分子のパラッキや経時的変化が生じなくなり、液晶分子の取安定性が向上して、優れた表示特性の強誘電性液晶素子が提供されるものである。

次の実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

電極層を有するガラス基板上に誘電体層として SiO_2 (スパッタ)を形成し、その上に導電性カーボンブラックを7重量%含有するポリビニルアル

酸を20 sec.印加後、24 hr.放置した場合、実施例1の素子は劣化しなかったが、この比較例の素子の場合には閾値が0.5msのパルスで5V上昇する劣化を生じた。

実施例2

実施例1における配向膜に代えて、 SiO_2 の斜方晶系蒸着膜を700Åの厚みに形成し、その上に更に金を50Åの厚みに蒸着させた導電性配向膜を使用し、他は実施例1と同様にして本発明の強誘電性液晶素子を形成した。

この場合の導電性配向膜の導電率を、ASTM D-257に従って室温で測定したところ、約 $\rho = 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ であった。

比較例2

実施例2において、金を蒸着させないことを除き、他は実施例2と同様にして比較用の強誘電性液晶素子を得た。

この素子を徐冷配向後、 $\pm 20 \text{V}$ 、50Hzの交流を20 sec.印加後、5 hr.放置した場合、実施例1の素子は劣化しなかったが、この比較例の素

子の場合は閾値が0.5msのパルスで1V上昇する劣化を生じた。

この場合の導電性配向膜の導電率を、ASTM D-257に従って室温で測定したところ約 $\rho = 3 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ であった。一方上基板上に形成した導電性カーボンを含有しない配向膜の導電率は $\rho = 1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ であった。

比較例1

実施例1において、導電性カーボンを使用しないことを除き、他は実施例1と同様にして比較用の強誘電性液晶素子を得た。

この素子を徐冷配向後、 $\pm 20 \text{V}$ 、50Hzの交

子の場合は閾値が0.5msのパルスで1V上昇する劣化を生じた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の強誘電性液晶素子の断面の1部を図解的に示す図であり、第2図は強誘電性液晶素子の液晶分子の分極の二つの状態を図解的に示す図であり、第3図および第4図は、強誘電性液晶素子の作動を図解的に示す図である。

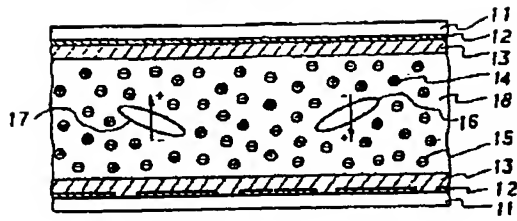
- 1、1'、11—基板
- 2、18—液晶層
- 3、16、17—液晶分子
- 4—双極子モーメント
- 5、5'—配向状態
- 12—電極
- 13—導電性配向膜
- 14、15—イオン

特許出願人 キヤノン株式会社

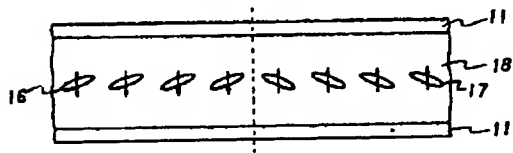
代理人 弁理士 吉田勝広



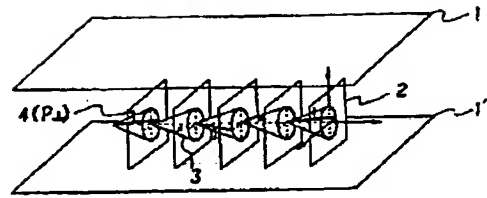
第1図



第2図



第3図



第4図

